ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU PHOSPHORE

DE SON IMPORTANCE DANS LA PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Pour obtenir le Diplôme de pharmacien de 1re classe

PAR

VICTOR JARDÉ
Né à Ouroux (Nièvre)



PARIS
IMPRIMERIE NOUVELLE (ASSOCIATION OUVRIÈRE)
14, RUE DES JEUNEURS, 14
1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU PHOSPHORE

DE SON IMPORTANCE DANS LA PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE

THÈSE

PRÉSENTÉE

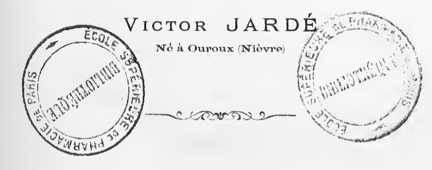
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Pour obtenir le Diplôme de pharmacien de 1re classe

PAR

VICTOR JARDÉ

Né à Ouroux (Nièvre)



PARIS

IMPRIMERIE NOUVELLE (ASSOCIATION OUVRIÈRE)

14, RUE DES JEUNEURS, 14

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Nota. — *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Faible témoignage de reconnaissance pour les sacrifices qu'ils se sont imposés pour moi.

A MES FRÈRES

A MES PARENTS

A M. CHATIN

Chevalier de la Légion d'honneur,
Directeur de l'École supérieure de pharmacie de Paris,
Membre de l'Institut. — Membre de l'Académie de médecine.

A M. RICHE

Chevalier de la Légion d'honneur,
Professeur de chimie à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

A M. PRIEUR

Chevalier de la Légion d'honneur,
Directeur de l'Hôtel-Dieu.

A M. LE DOCTEUR HÉBERT

Chevalier de la Légion d'honneur,
Pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu.

A M. L. VERNEAU

Pharmacien à Dijon,

Mon premier maître.

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES

I. Soufre précipité.
II. Nitrate d'argent cristallisé.
III. Safran de Mars apéritif.
IV. Acétate de zinc.
V. Acide oxalique.

GALÉNIQUES

I. Masse pilulaire d'Anderson.
II. Sirop de nerprun.
III. Tablettes de Sanctonnie.
IV. Extrait alcoolique d'ipécacuanha.
V. Emplâtre mercuriel de Vigo.

AVANT-PROPOS



Dans ces dernières années, on s'est beaucoup occupé du rôle que jouent les substances minérales dans la nutrition des plantes et des animaux.

Les travaux de Liebig ont fait faire un grand pas à la science dans cette voie.

D'après les travaux des savants qui se sont occupés de cette question : Th. de Saussure, Liebig, Thenard, Boussingault, Dumas, Payen, Malaguti, Dehérain, G. Ville, etc., le phosphore doit être considéré parmi les substances minérales comme le corps le plus important de ceux qui servent à la nutrition.

Le but que nous nous proposons dans cette thèse est de montrer que le phosphore se rencontre chez tous les animaux et les végétaux, et souvent en quantités considérables.

De plus, l'étude de son rôle physiologique nous démontrera que ce corps est tout aussi indispensable pour l'exercice des fonctions vitales que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

Après avoir traité du phosphore à l'état de pureté, nous nous occuperons surtout de son rôle physiologique à l'état de combinaison et de l'étude particulière de ces combinaisons. Nous terminerons par un aperçu rapide des diverses préparations phosphorées employées en pharmacie.

CHAPITRE I

Phosphore. — Préparation et Propriétés

Historique. — Le phosphore fut découvert en 1670 par Brandt, de Hambourg, qui soumettait depuis plusieurs années l'urine à des essais de tout genre.

Kunckel, chimiste allemand, eut connaissance de cette découverte, et envoya à Hambourg un de ses élèves, nommé Kraft, pour acheter le secret de cette merveilleuse préparation.

Kraft l'acheta et garda le secret. Cependant Kunckel, trompé, finit par extraire le phosphore de l'urine, et longtemps ce corps porta son nom.

Le chimiste Boyle eut connaissance de cette préparation. Un de ses préparateurs vint en France, et vendit le secret au gouvernement français.

Ce corps resta d'une préparation difficile et d'une extrême rareté jusqu'en 1769, époque à laquelle Gahn reconnut que les os en contenaient de fortes proportions, et fit connaître, avec Scheele, un moyen de préparation, qui est, à peu de choses près, celui que l'on suit aujourd'hui.

Préparation. — On connaît aujourd'hui plusieurs modes de préparation du phosphore.

1° *Procédé de Scheele.*

Par ce procédé, qui s'effectue en grand dans l'industrie, le phosphore est le résultat de l'action réductrice du charbon sur l'acide phosphorique des phosphates des os.

La bouillie d'os, traitée par l'acide sulfurique, donne lieu à la réaction suivante :

$$CaO, Co^2 + Pho^5, 3CaO + 3SO^3HO = Pho^5, 2HOCaO + 3(CaO, SO^3) + Co^2.$$

Par la calcination, le phosphate acide se transforme en metaphosphate on a :

$$Pho^5, 2HOCaO = Pho^5, CaO + 2HO.$$

Ce métaphosphate, réduit par le charbon, donne lieu à la réaction suivante :

$$3(Pho^5, CaO) + 10C = 2Ph + Pho^5, 3CaO + 10Co.$$

2° *Procédé de Cari-Montrand.*

Ce procédé consiste à faire passer un courant de gaz chlorhydrique sur un mélange d'os calcinés et de charbon, chauffé au rouge.

Il se forme du chlorure de calcium, et l'acide phosphorique tout entier, mis à nu, est aussitôt réduit par le charbon, et abandonne le phosphore qui distille.

La réaction est la suivante :

$$3(CaO, Pho^5) + 8C + 3HCl = 8Co + 3H + 3CaCl + Ph.$$

Ce procédé a sur le précédent l'avantage d'enlever aux os la totalité du phosphore.

3° *Procédé de Wœhler.*

Ce procédé consiste à porter à une température très élevée un mélange de noir animal, de charbon et de sable quartzeux. L'acide phosphorique est déplacé par la silice, puis réduit par le charbon.

M. Pelouze, et ensuite M. Hugo Fleck, ont proposé de retirer le phosphore des eaux et acides que l'on obtient comme résidu dans la fabrication de la gélatine.

Le premier chimiste précipite le phosphate de chaux par un lait

de chaux, lave avec soin le précipité, et le traite par l'acide sulfurique, comme on traite les cendres d'os.

De son côté, M. Hugo Fleck évapore les eaux, recueille une partie du phosphate acide et précipite les eaux mères par la chaux, pour reprendre le précipité par l'acide chlorhydrique.

Comme le phosphate de chaux acide ne peut pas être lavé, à cause de sa grande solubilité, on le sépare aussi bien que possible des nouvelles eaux mères au moyen de la presse hydraulique.

Ce procédé présente cet inconvénient grand de laisser dans le biphosphate du chlorure de calcium, qui répand des vapeurs acides, et diminue le rendement au moment où tous les frais sont faits.

D'un autre côté il présente, sur le procédé de M. Pelouze, l'avantage de n'user qu'une très petite quantité d'acide.

PURIFICATION DU PHOSPHORE

Le phosphore, obtenu par l'une des méthodes précédentes, est loin d'être pur.

Dans les laboratoires, on le purifie par la distillation, opération dangereuse et qui ne doit se faire qu'à l'abri du contact de l'air.

Dans l'industrie, on le fait dissoudre dans l'eau chaude, avec du noir d'os, qui le décolore; puis, à l'aide d'une forte pression, on le force à passer à travers une peau de chamois, ou mieux, on le filtre à chaud sur une couche épaisse de noir animal, d'où il sort parfaitement incolore.

PROPRIÉTÉS DU PHOSPHORE

Propriétés physiques. — Le phosphore pur est un corps solide, incolore, insipide, doué d'une faible odeur alliacée.

Il est assez mou pour être rayé par l'ongle. Sa densité est 1,83. Il fond à 44°2 et il bout à 290°.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, les essences, les huiles grasses, mais surtout dans le sulfure de carbone.

On peut l'obtenir cristallisé en le faisant dissoudre dans le sulfure

de carbone et en évaporant la dissolution. Sa forme cristalline est le dodecaèdre rhomboïdal.

Le phosphore luit dans l'obscurité. Ce phénomène a attiré l'attention des chimistes.

Berzélius, et après lui Marchand, ont attribué à l'évaporation du phosphore la cause principale des lueurs qu'il produit dans l'obscurité. Ces savants croyaient qu'elles pouvaient se produire dans des gaz exempts d'oxygène, tels que l'hydrogène et l'azote et même dans le vide barométrique.

Les recherches faites depuis ont démontré la nécessité de la présence de l'oxygène, pour que le phénomène puisse se produire.

Le phosphore luit dans l'air à la température ordinaire à partir de 0°, en répandant des fumées blanches. Les lueurs sont dues à la combustion lente des vapeurs émises par le phosphore, et la présence de l'oxygène est indispensable. Quant aux fumées, elles sont le résultat de cette combustion, et sont composées d'anhydrides phosphoreux et phosphorique et à l'humidité qu'elles condensent.

La présence, même en petites proportions, de certains gaz dans l'air, empêche le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité. Nous citerons, comme pouvant produire cet effet, le chlore, le bicarbure d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, les vapeurs de sulfure de carbone, d'éther, d'alcool, d'essence de thérébentines, de benzine, les huiles essentielles volatiles, de menthe, de citron, etc.

ETATS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE

Les propriétés que nous venons de constater dans le phosphore, lorsqu'il vient d'être récemment préparé, peuvent être profondément modifiées par suite de changement dans l'état moléculaire de ce corps.

Ces diverses modifications sont indiquées sous le nom d'états allotropiques du phosphore.

1° *Phosphore incolore.* — Le phosphore, récemment préparé pur et ayant subi plusieurs distillations, est incolore et se laisse facilement traverser par la lumière solaire.

Quelquefois, dans le commerce, il a une teinte jaune ou verdâtre.

D'après M. Dupasquier, cette coloration est due à une petite quantité de phosphure d'arsenic provenant de l'acide sulfurique employé à sa préparation, qui, lui-même, est souvent arsenical.

2° *Phosphore blanc.* — Le plus souvent le phosphore conservé sous l'eau devient, à sa surface, blanc et opaque. C'est quand il a subi cette nouvelle modification, qu'il porte le nom de phosphore blanc.

D'après M. Pelouze, ce phosphore blanc serait un hydrate de phosphore.

Mülder considère ce corps comme un composé d'oxyde de phosphore et d'hydrogène phosphoré.

Henry Rose et Marchand y considèrent l'eau à l'état hygroscopique.

M. E. Baudrimont a constaté qu'il était formé par du phosphore ordinaire corrodé à sa surface, ainsi désagrégé et dépoli par suite de l'action comburante de l'oxygène contenu dans l'eau.

Une preuve à l'appui de ce qu'avance M. Baudrimont, c'est que le phosphore conservé dans l'eau privée d'air, et renfermé dans un tube scellé à la lampe, ne se recouvre pas d'une couche blanche.

Si l'on précipite par l'eau une solution alcoolique de phosphore, on obtient un dépôt formé par une poudre blanche de phosphore.

Ce phosphore, appelé quelquefois phosphore blanc, et considéré comme une modification isomérique, n'est simplement que du phosphore ordinaire très divisé.

3° *Phosphore rouge.* — Si l'on expose des bâtons de phosphore à l'action de la lumière solaire, on ne tarde pas à les voir prendre la couleur rouge.

De même, dans plusieurs réactions auxquelles prend part le phosphore, on observe que, tandis qu'une partie de ce corps entre en combinaison, une autre partie se modifie, devient rouge et échappe à la réaction. Ce phénomène est sensible dans la combustion incomplète du phosphore. Il a lieu aussi dans l'action de l'iode sur le phosphore.

On a admis d'abord, sans examen, que cette substance rouge était un oxyde inférieur du phosphore.

Berzelius, le premier, constata que cette transformation avait lieu dans le vide barométrique, et considéra la nouvelle substance comme étant un état allotropique du phosphore ordinaire.

En 1849, Schrœter confirma l'opinion de Berzelius, et fit voir qu'on pouvait obtenir le phosphore rouge, non-seulement par l'action de la lumière solaire sur le phosphore ordinaire, mais encore par l'action de la chaleur.

C'est au moyen de ce dernier élément que l'on prépare aujourd'hui des quantités considérables de phosphore rouge.

Pour cela, il suffit de maintenir, pendant plusieurs jours, du phosphore ordinaire à l'abri du contact de l'air, à une température de 240 degrés.

On obtient alors une masse rouge, opaque; on la lave, à plusieurs reprises, avec du sulfure de carbone, puis avec une solution de soude caustique, pour dissoudre et détruire une certaine quantité de phosphore ordinaire qui aurait échappé à l'action de la chaleur. On la lave de nouveau avec beaucoup d'eau, et on la fait sécher.

Ce nouveau corps, appelé phosphore amorphe, jouit de propriétés toutes particulières et toutes différentes de celles du phosphore ordinaire.

Cependant, chimiquement, ces deux substances sont identiques, et cette identité est démontrée par la facile transformation de l'une des formes dans l'autre. En effet, le phosphore amorphe s'obtient en maintenant le phosphore ordinaire à l'abri du contact de l'air, pendant plusieurs jours, à la température de 240 degrés. Mais si, après avoir préparé le phosphore amorphe, on le chauffe au-delà de 260 degrés, il repasse à l'état de phosphore ordinaire, sans rien perdre et sans rien absorber.

Quant à la différence des propriétés de ces deux états d'un même corps, elle résulte nettement de la comparaison suivante :

Phosphore ordinaire incolore.	Phosphore rouge.
Transparent.	Opaque.
Mou comme la cire.	Dur et cassant.
Densité, 1,83.	Densité, 1,96.
Chaleur spécifique, 0.188	Chaleur spécifique, 0,169.
Fusible à 44°.	Ne fond plus qu'au-delà de 260°
Prend feu vers 60°	Ne s'enflamme qu'à une température supérieure à 260°.
Bout à 290°	Ne bout pas ; car il commence à se transformer en phosphore ordinaire à partir de 260°.
Très odorant et répandant dans l'air d'épaisses vapeurs blanches.	Tout à fait inodore et ne répandant pas dans l'air d'abondantes vapeurs blanches.
Phosphorescent.	Ne produit aucune lueur dans l'obscurité.
Cristallisé dans le premier système.	Amorphe.
Soluble dans le sulfure de carbone, les huiles, les essences.	Insoluble dans ces réactifs.
Se combine avec explosion au soufre.	S'y combine lentement vers 240°.
Est attaqué par les solutions alcalines faibles.	N'est pas attaqué par elles.
Est attaqué par l'acide azotique très étendu.	N'est pas attaqué par l'acide azotique faible.
Très vénéneux.	Sans aucune action toxique.

M. Bussy, le premier, a prouvé que le phosphore rouge était tout à fait inoffensif. Cette assertion a été confirmée par les expériences de Vry, Rigault, Orfila et celles faites à l'Ecole d'Alfort.

L'identité chimique du phosphore rouge et du phosphore ordinaire a déjà été démontrée par la transformation de l'un à l'autre au moyen de la chaleur. Outre cette preuve, M. Personne a démontré que le phosphore rouge pulvérulent pouvait absorber l'oxygène de l'air à la température ordinaire, et donner un liquide acide renfermant de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique.

La poudre de phosphore amorphe, mélangée avec du chlorate de potasse, conserve la propriété de détonner et de s'enflammer par le choc.

Dans plusieurs réactions, le phosphore ordinaire peut être rem-

placé par le phosphore amorphe, et les résultats sont les mêmes; seulement, avec le phosphore amorphe, les réactions s'opèrent plus régulièrement.

Phosphore noir. — Le baron Thénard, ayant chauffé du phosphore ordinaire à 70° et l'ayant plongé subitement dans l'eau froide, obtint une masse noire qui n'est qu'une modification physique du phosphore.

En effet, ce phosphore, chauffé de nouveau et refroidi lentement, reprend son état primitif.

Par ce procédé, on n'obtient ce corps qu'avec le phosphore ordinaire purifié par huit ou dix distillations successives.

On peut encore obtenir du phosphore noir en touchant avec une tige de cuivre un globule de phosphore au moment où il va se refroidir.

Le phosphore noir peut être obtenu par un autre procédé, communiqué presqu'en même temps à l'Académie des sciences par MM. Blondlot et Commaille.

On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le phosphore :

1° Si l'on fait agir l'ammoniaque, étendue de plusieurs fois son volume d'eau, sur du phosphore ordinaire en vase clos, il y a dégagement de gaz qui s'échappe du phosphore. Ce corps change peu à peu d'aspect et reste d'un vert sale, assez semblable à la nuance du protoiodure de mercure.

2° Si l'on opère avec de l'ammoniaque caustique, toujours en vase clos, le phosphore commence à brunir, puis devient verdâtre et enfin du plus beau noir.

En même temps que ces changements s'opèrent dans sa couleur, des modifications s'effectuent dans sa constitution. Il devient dur, cassant, se gerce, se fendille, et finit même par tomber en poussière.

Ces modifications ont lieu plus ou moins rapidement, suivant que l'on opère sous l'influence de la lumière solaire, de la lumière diffuse ou dans l'obscurité.

Le phosphore ainsi modifié peut être séché, réduit en poudre très fine et conservé sous l'eau, sans s'altérer sensiblement.

Il n'est nullement hygrométrique.

Phosphore jaune. — Si l'on expose le phosphore noir à l'air, il dégage lentement des traces d'ammoniaque et passe peu à peu au jaune.

A cet état, il présente la plupart des caractères chimiques du phosphore amorphe, mais il s'en distingue essentiellement, en ce que, traité par l'ammoniaque caustique, il brunit rapidement, tandis que le phosphore amorphe n'est pas attaqué.

Chauffé dans un tube au contact de l'air au-dessus de 200°, il passe insensiblement du jaune au rouge et paraît identique au phosphore amorphe ordinaire.

D'après les analyses faites par M. Commaille, le phosphore jaune correspondrait à un phosphure d'hydrogène de la formule Ph^2H.

D'après le même auteur, l'ammoniaque, dans son action sur le phosphore, n'est pas décomposée, son rôle étant le même que celui de la potasse dans la préparation du phosphure d'hydrogène PhH^3.

L'existence de ces deux modifications du phosphore a été contestée par certains auteurs; d'après eux, ces modifications ont lieu parce que l'on opère avec du phosphore impur.

Propriétés chimiques. — Le phosphore brûle avec une flamme très éclairante dans l'air, à la température d'environ 60 degrés. Il se forme alors un acide solide fixe, l'acide phosphorique PhO^5, qui est le résultat de la combinaison du phosphore avec l'oxygène de l'air.

A la température ordinaire, cette combinaison du phosphore et de l'oxygène a lieu lentement. Il y a production, dans ce cas, d'un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique.

C'est à cause de cette circonstance qu'il faut avoir soin de conserver le phosphore dans des flacons pleins d'eau.

Le phosphore brûle avec une flamme très vive dans l'oxygène pur; le résultat est le même que dans l'air, il se forme de l'acide phosphorique.

Le phosphore et l'oxygène pur étant en présence, au-dessous de 30 degrés, l'oxygène n'est pas absorbé ; le phosphore n'est pas lumineux dans l'obscurité.

Si l'on diminue la pression, l'oxygène sera peu à peu absorbé et le phosphore deviendra lumineux.

Le mélange d'oxygène et d'un autre gaz, l'azote, par exemple, donnera les mêmes résultats, et cette circonstance explique ce qui se passe dans l'air, où un volume d'oxygène est mélangé avec quatre volumes d'azote.

En résumé, l'oxygène pur, à la pression et à la température ordinaire, n'exerce aucune action sur le phosphore; il faut, pour que cette action se manifeste au-dessous de 30 degrés, que la pression soit diminuée. Si, sans changer la pression, on élève la température au-dessus de 30 degrés, le phosphore prend feu.

Le phosphore, en se combinant à l'oxygène, donne lieu à trois composés différents :

L'acide hypophospheux, PhO;
L'acide phosphoreux, PhO^3;
L'acide phosphorique, PhO^5.

L'acide phosphorique, le plus important de ces trois composés, forme, avec certaines substances, des corps appelés phosphates que nous étudierons plus loin.

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois combinaisons différentes :

L'hydrogène phosphoré gazeux, $Ph\,H^3$.
Un phosphure d'hydrogène liquide, $Ph\,H^2$.
Un phosphure solide, Ph^2H.

Il existe un grand rapprochement entre l'hydrogène sulfuré gazeux et l'ammoniaque.

En effet, l'hydrogène phosphoré réagit sur certains chlorures anhydres, tels que le chlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine, en produisant des composés analogues à ceux que le gaz ammoniaque donne dans les mêmes circonstances.

En outre, de même que l'ammoniaque s'unit, à volumes égaux, avec l'acide chlorhydrique pour former le chlorhydrate d'ammoniaque; de même l'hydrogène phosphoré gazeux s'unit, à volumes

égaux, avec les acides iodhydrique, bromhydrique, pour donner naissance à des composés analogues au sel ammoniaque et ayant pour formules :

$$PhH^3,IH \text{ et } PhH^3, BrH.$$

Cette analogie est encore plus frappante si l'on considère la série des bases polyatomiques. En effet, dans cette série, l'azote peut être remplacé par le phosphore, et alors on aura des combinaisons analogues présentant, avec celles de la série de l'azote, la ressemblance la plus complète, non-seulement sous le rapport de la composition, mais dans tout l'ensemble de leurs caractères.

Ainsi, de même qu'on a des amines, ayant pour type l'ammoniaque AzH^3, de même on aura des phosphines, corps ayant pour type l'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3.

M. Paul Thénard est le premier qui ait obtenu un corps alcalin organique renfermant du phosphore. On doit à MM. Cahours et Hauffmann un procédé général pour la préparation de ces corps.

Ces chimistes ont obtenu :

La trimethyl phosphine, $Ph(C^2H^3)^3$.
La triethyl phosphine, $Ph(C^4H^5)^3$.

Ces corps sont analogues à

La trimethylamine, $Az(C^2H^3)^3$.
La triethylamine, $Az(C^4H^5)^3$.

En effet, la triethylamine est basique, et la triethylphosphine se combine aux acides.

Le chlore fournit avec le phosphore :

Le trichlorure de phosphore, $Phcl^3$.
Le perchlorure de phosphore, $Phcl^5$.

Correspondant par leurs formules aux acides phosphoreux Pho^3 et phosphorique PhO^5.

Exposant le perchlorure de phosphore à l'action de l'air humide, on obtient : l'oxychlorure de phosphore ou chloroxyde de phosphore, $Phcl^3O^2$.

Si l'on fait passer nn courant d'acide sulfurique sur le phosphore, on obtient le chlorosulfure de phosphore $Phcl^3, S^2$.

L'action du brôme sur le phosphore est identique à celle du chlore, on obtient les deux composés $PhBr^3$ et $PhBr^5$.

Avec l'iode, on a un composé PhI^3 et un autre PhI^2.

La série des combinaisons du phosphore avec le soufre comprend trois composés analogues aux trois acides oxygènes.

Ils ont pour formules : PhS - PhS^3 — PhS^5.

On connaît, en outre, un pentasulfure PhS^{12} et un sous-sulfure Ph^2S.

Les solutions alcalines réagissent sur le phosphore et donnent de l'hydrogène phosphoré, ainsi qu'un hypophosphite.

$$3\,Ph + 2\,Ko, Ho = 2\,(Ko, Ho) + Ph\,H^3.$$

L'acide azotique concentré attaque violemment le phosphore : étendu de deux à trois fois son volume d'eau, la réaction s'opère régulièrement et on obtient comme produit l'acide phosphorique.

USAGES DU PHOSPHORE

Le phosphore, longtemps encore après sa découverte, n'était conservé dans les laboratoires que comme curiosité à cause de son grand prix. On s'en servit ensuite dans les laboratoires pour les analyses et pour la préparation de quelques substances.

La thérapeutique trouve dans le phosphore un agent puissant comme stimulant. Les préparations dans lesquelles le phosphore entre à l'état pur sont peu employées, à cause des dangers qu'elles présentent. Il n'en est pas de même dcs préparations où il entre à l'état de combinaison. Ce sera l'objet d'un chapitre de cette thèse.

Aujourd'hui, à l'état pur, son grand emploi dans l'industrie se rattache à la fabrication des allumettes chimiques et aussi des pâtes phosphorées.

La fabrication des allumettes en absorbe à elle seule environ 40,000 kilogrammes par année.

Ces allumettes, d'une grande utilité dans l'économie domestique,

se trouvent entre les mains de tous; et, entre les mains de certaines personnes, elles sont la source de grands désastres : incendies, suicides, empoisonnements accidentels et empoisonnements criminels.

En effet, si l'on constate les statistiques criminelles de ces dernières années, on s'aperçoit, par la progression croissante d'empoisonnements par le phosphore, que ce corps occupe le premier rang parmi les substances qui sont employées dans un but homicide.

Pour rendre les allumettes phosphoriques moins dangereuses, un moyen a été proposé, c'est d'intervertir l'ordre des couches combustibles. Les bûchettes seraient trempées d'abord dans le phosphore, puis dans le soufre; ce dernier étant insoluble dans l'eau et les acides éviterait un grand nombre d'accidents; en outre, la nécessité d'opérer un frottement plus énergique pour enflammer l'allumette serait une garantie contre l'incendie.

Aujourd'hui, on fabrique beaucoup d'allumettes avec le phosphore amorphe, qui ne présente, comme on l'a vu, aucun des inconvénients du phosphore ordinaire. Certaines administrations n'autorisent dans leurs bureaux que l'emploi de cette sorte d'allumettes.

Malgré les avantages qu'elles présentent, vu le prix et la difficulté à les enflammer, elles sont encore peu répandues, comparativement aux allumettes phosphoriques ordinaires.

CHAPITRE II

Etat naturel du Phosphore, son emploi en agriculture.

La source primitive de la substance de l'homme et des animaux provenant du règne végétal, qui, de son côté, ne trouve de matières nutritives que dans le règne inorganique, nous étudierons dans ce chapitre le rôle physiologique du phosphore, et son passage dans la végétation à l'état de phosphates qui, insolubles par eux-mêmes, sont rendus solubles sous l'influence de certains agents.

Examinons d'abord l'organisme animal. Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, le phosphore a été découvert dans l'urine, puis ensuite dans les os, d'où on le retire aujourd'hui.

Plus tard, on reconnut que le phosphore existait dans presque toutes les parties de l'organisme.

La majeure partie du phosphore existant dans l'économie animale s'y trouve à l'état de phosphates. On y trouve des phosphates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie et de fer.

Dans l'urine, le phosphore se trouve à l'état de phosphates de soude, de chaux, de magnésie et d'ammoniaque, dans les proportions de 4 pour 1,000.

Dans les os, on le rencontre à l'état de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie dans les environs de 80 0/0.

Le lait constitue un aliment complet. Aussi suffit-il au développement des jeunes animaux.

Il contient des sels et notamment du phosphate de chaux, qui est indispensable au développement de la charpente osseuse.

Les phosphates qu'on y trouve encore sont ceux de magnésie et de fer.

Le phosphate de chaux s'y trouve dans la proportion de 0,231 0/0.

On rencontre encore le phosphore dans les muscles, les poumons, le foie, le sang, la salive, le suc gastrique, le suc pancréatique, etc.

Le sperme donne, par évaporation, un résidu de 10 0/0, qui contient le tiers de son poids de phosphate de chaux.

On trouve également des phosphates tout formés dans l'émail des dents, dans les calculs biliaires, salivaires, urinaires, reinaux. Souvent ces calculs, surtout les calculs urinaires, ne sont formés que de phosphates.

Dans les globules du sang, dans les fibres musculaires, le phosphore se trouve à l'état de matière grasse phosphorée.

Dans la substance cérébrale, le phosphore est à l'état d'acide oléo-phosphorique. Cet acide est huileux, jaunâtre, insoluble dans l'eau, se dissolvant bien dans l'alcool bouillant, et très soluble dans l'éther.

Il se décompose, par une longue ébullition avec l'eau, en oléine et en acide phosphorique.

Cet acide contient environ 2 0/0 de phosphore. Dans le cerveau, il se trouve combiné avec la soude, et forme l'oléo-phosphate de soude.

On trouve encore dans le cerveau l'acide cérébrique, qui contient environ 1 0/0 de phosphore.

Cet acide se présente en petits grains blancs, fusibles à une température élevée, non volatil, soluble dans l'alcool bouillant ; il renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du phosphore.

Le phosphore existe encore sous forme de matière grasse phosphorée dans le jaune des œufs.

Le phosphore, comme nous venons de le voir, se trouve disssséminé dans le règne animal et, dans certaines parties, il s'y trouve en proportion très considérable. Nous devons donc le trouver dans le

même état de diffusion dans le règne végétal, qui sert d'aliment aux animaux.

L'expérience et l'observation confirment complétement ce résultat, et nous pouvons dire que le phosphore se trouve dans toutes les plantes.

Dans les recherches faites sur la nature des substances minérales nécessaires au développement d'un végétal, on est arrivé aux conclusions suivantes :

Pour qu'un végétal se développe, il est nécessaire qu'il se rencontre parmi les acides, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

Toutes les analyses de cendres connues signalent, dans leurs résidus, l'existence des phosphates, quels que soient la nature de la plante et le milieu dans lequel s'est accomplie la végétation.

Cent parties de cendre de blé, sans déduction faite du sable, contiennent 57,31 d'acide phosphorique.

La paille n'en contient que 4,08.

Les cendres de la plupart des végétaux renferment de 4 à 8 0/0 d'acide phosphorique : toutefois, il paraît se trouver en plus grande abondance dans certaines familles.

Les cendres des crucifères en fournissent une moyenne de 14,38 0/0;

Les cariophillées, 9,69 0/0;

Les légumineuses sous-frutescentes, 10,30 0/0.

Les rosacées, 9,71 0/0;

Les composées, 9,64 0/0;

Les euphorbacées, 9,83;

Pour les arbres, la répartition de l'acide phosphorique n'a rien de fixe dans la même famille.

Ainsi, dans la famille des conifères, on en rencontre de 2,60 à 6,11 0/0;

Dans le chêne et l'orme, de 7,40 à 9,60 0/0;

Dans les salicinées, de 11 à 16.

Les rosacées arborescentes (*prunus*, *pirus*, *malus*) ne donnent que 3,20 à 4,91 d'acide phosphorique; tandis que, dans les rosacées frutescentes (*rosa* et *rubus*), il s'en trouvent de 14 à 25 0/0.

Les plantes sont, à peu d'exceptions près, plus riches en acide phosphorique lorsqu'elles ont végété sur des terrains argileux, que quand elles ont été cueillies sur des sols calcaires. De là les différences que l'on rencontre dans une même plante pour la proportion d'acide phosphorique qu'elle peut contenir.

Le phosphore existe dans toutes les plantes, mais il s'y rencontre en quantité plus ou moins considérable, suivant l'état du végétal.

Les organes primordiaux de la plante et ceux qui plus tard serviront à sa reproduction sont les plus riches en phosphore; mais les autres en contiennent toujours une proportion plus ou moins forte.

Ainsi l'expérience a démontré que, dans leur jeune âge, les plantes donnent des cendres riches en acide phosphorique. Plus tard, lors de la floraison, la proportion de ce corps diminue dans la tige et dans les feuilles, en même temps qu'elle augmente dans la fleur; et lorsque les graines sont mûres, la tige, les feuilles, les racines n'en contiennent presque plus : tout est concentré dans les graines.

Le pollen des fleurs, les spores des cryptogames contiennent des proportions considérables d'acide phosphorique.

Comme l'a observé Vauquelin, les cendres de la liqueur séminale des animaux sont riches en phosphates; mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que les caractères chimiques des cendres du pollen et de celles de la liqueur séminale sont à peu près identiques.

Maintenant, on peut se demander à quel état les phosphates se trouvent dans les plantes.

De nombreuses expériences faites prouvent que les phosphates se trouvent, dans les plantes, à l'état de phosphates solubles.

D'après M. Colvert, du coton de diverses provenances lavé avec soin avec de l'eau distillée, puis la dissolution convenablement évaporée, chauffée avec de la soude et du salpêtre, contenait 5 0/0 d'acide phosphorique.

Au contraire, les cendres du coton lavé étaient à peu près exemptes d'acide phosphorique.

Des résultats analogues ont été obtenus avec du blé, des haricots, des noix, des noisettes, etc.

D'un autre côté, M. Terreil a expérimenté, dans le même but, sur les plantes médicinales.

D'après cet auteur, parmi les tisanes les plus employées, celles de fleurs de mauve, de chiendent, de bouillon blanc et de camomille romaine, fournissent la plus grande quantité et le plus rapidement de phosphate ammoniaco-magnésien, en les traitant seulement par l'ammoniaque;

Tandis que les infusions et décoctions de tilleul, de rhue, de capillaire, de ronces, de rhubarbe et de thé, ne produisent un précipité ammoniaco-magnésien qu'autant qu'on ajoute à la liqueur du sulfate de magnésie saturé de sel ammoniac.

Les proportions d'acide phosphorique, dans certaines plantes, sont considérables. M. Terriel a trouvé que les fleurs de mauve, telles qu'on les conserve dans la pharmacie, contiennent jusqu'à 1.20 0/0 de leur poids d'acide phosphorique; elles en cèdent plus de la moitié à l'eau, à la température de l'ébullition. La racine de chiendent a fourni à l'analyse 0,82 0/0 d'acide phosphorique.

En face de quantités si considérables d'acide phosphorique contenu dans les plantes, et pouvant être cédé à l'eau par infusion, décoction, macération, etc., l'auteur a été amené aux conclusions suivantes :

1° Les macérations, infusions et décoctions de plantes médicinales doivent une partie de leur action sur l'économie à l'acide phosphorique qu'elles renferment;

2° Le phosphate de chaux des os, ainsi que le phosphate de magnésie contenu dans l'urine des animaux ne proviennent que des phosphates que les végétaux apportent à l'état soluble et qui peuvent circuler dans l'économie au moyen des liquides absorbés par les organes de la nutrition.

Si le végétal demande au sol sa nourriture, nous devons forcément trouver dans la nature inorganique, le sol et l'air, les éléments nécessaires à la formation des substances que ce végétal prépare sous l'influence de la chaleur et de la lumière pour la nourriture de l'animal.

En effet, si l'on étudie les roches disséminées sur le sol et les dif-

férentes couches de terrains, on rencontrera toujours des phosphates. Ceux que l'on trouve le plus souvent sont les phosphates de chaux, de fer, de magnésie, d'alumine, etc.

Le phosphate de chaux est, sans contredit, le plus répandu dans la nature.

Il se trouve dans les roches cristallisées, granitiques et schisteuses. Il prend différents noms.

Lapatite, qui est du phosphate de chaux uni à du fluorure de calcium, se rencontre cristallisée au milieu de ces roches en nids et rognons, souvent très abondants. On la retrouve encore dans les roches volcaniques, les trachites, les basaltes, les laves.

Les *nodules*, qui sont des rognons de phosphate de chaux, sont disséminés dans les différentes couches des terrains sédimentaires, dans les terrains houillers, jurassiques, crétacés, et les différents étages des terrains tertiaires et supérieurs.

Enfin, on trouve encore les *coprolithes*, qui sont des phosphates fossiles provenant d'excréments de grands sauriens.

Le phosphore, existant dans les différents étages géologiques, existe aussi dans la terre arable, et il peut être dosé à l'état d'acide phosphorique par différents procédés que nous allons décrire.

1° Par ce procédé, on opère de la manière suivante :

Dans le phosphate impur en dissolution, obtenu en traitant une petite quantité de terre à analyser par un acide, on verse du pentachlorure d'antimoine, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité. Ce précipité est de l'hydrate d'oxyde d'antimoine. Il contient tout l'acide phosphorique, si toutefois le liquide n'a pas renfermé un trop grand excès de ce dernier.

Pour le séparer de l'antimoine, et même de l'alumine et de l'oxyde de fer qu'il peut contenir, on fait bouillir avec de la soude caustique contenant un peu de silicate de soude ; on laisse refroidir. Il se dépose de l'antimoniate de soude avec du sesquioxyde de fer et un peu d'alumine unie à de la silice. Le liquide contient tout l'acide phosphorique avec un peu de silicate d'alumine. On fait dissoudre dans l'acide chlohydrique; on sursature par l'ammoniaque; on sépare l'alumine qui a pu se précipiter, et on ajoute du chlorure de

magnésium, afin de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'alumine contient d'ordinaire un peu d'acide phosphorique; pour ne pas perdre celui-ci, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on traite le résidu par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on verse un peu d'acide tartrique et on ajoute le tout à la liqueur ammoniacale contenant la majeure partie de l'acide phosphorique.

2° M. Brassier a proposé un autre procédé de dosage de l'acide phosphorique dans les terres arables. Voici comment il opère : La dissolution des phosphates rendus solubles par l'acide chlorhydrique est précipitée par un excès d'ammoniaque; le précipité obtenu est redissous par l'acide citrique dans la liqueur maintenue ammoniacale. On verse alors du chlorure de magnésium pur, et en quantité suffisante, pour obtenir tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; on précipite ainsi la totalité de ce principe sans trace de chaux sous forme de poudre cristalline, lente à se former, se déposant sur les parois du vase et rayant le verre.

Le précipité recueilli, lavé à l'eau ammoniacale et calciné, donne du pyrophosphate de magnésie, ordinairement grisâtre et souvent blanc, si le lavage a été fait avec soin.

Le grand inconvénient de ce procédé, c'est qu'on ne peut l'employer que lorsque la substance soumise à l'analyse ne contient pas de sulfates ou n'en contient que des traces. Autrement, la liqueur acide rendue neutre par l'ammoniaque précipiterait du sulfate de chaux, et le dosage serait d'autant plus inexact que la proportion de sulfate serait plus considérable.

3° On traite 20 grammes environ de terre épierrée par l'acide azotique, qui enlève tout ce qui est soluble dans cet acide, et par conséquent les phosphates. Ayant fait bouillir avec l'acide, on étend d'eau et l'on filtre. La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est traité par de l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide azotique. On emploie l'alcool afin de séparer le sulfate de chaux qui peut être dissous. En versant dans la dissolution alcoolique filtrée

de l'acétate de plomb, l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de plomb et peut être dosé.

(MALAGUTI.)

4° *Procédé de M. Chancel.* — Ce procédé est fondé sur l'entière insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs qui contiennent de l'acide azotique libre, même en proportion notable.

Si l'on verse dans une liqueur contenant un phosphate dissous à l'aide de l'acide azotique une dissolution d'azotate de bismuth, assez étendue pour ne pas être troublée par l'eau, il se forme immédiatement un précipité blanc très dense, qui se rassemble rapidement, surtout à chaud, en laissant le liquide tout à fait limpide.

Le précipité a pour formule $Bi^2 O^3 Pho^5$.

L'acide pyrophosphorique est précipité aussi complétement par l'azotate de bismuth. Le précipité est plus volumineux que celui que donne l'acide phosphorique tribasique.

Le pyrophosphate de bismuth possède la propriété de se transformer instantanément en phosphate tribasique, quand on le chauffe en présence d'un excès d'azotate de bismuth. Ainsi, il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour que le précipité change d'aspect et devienne beaucoup plus dense. Lavé et desséché, il a pour composition : $Bi^2 O^3 Pho^5$.

Les métaphosphates se comportent de même, seulement l'ébullition doit être prolongée plus longtemps.

Ainsi, il n'y a pas lieu de se préoccuper, dans les dosages sous forme de phosphate de bismuth, sous quelle modification se trouve l'acide phosphorique.

Les sels de bismuth ayant une grande tendance à se dédoubler en sels acides et en sels basiques insolubles, il est indispensable que le réactif dont on doit faire usage soit en dissolution assez étendue et suffisamment acide pour ne plus être troublé ni par l'ébullition, ni par l'eau, en quelque proportion qu'on l'ajoute.

Le meilleur précipité s'obtient de la manière suivante : On dissout à chaud une partie de sous-azotate de bismuth, pur et cristallisé, dans quatre parties d'acide azotique de 1,36 de densité. On ajoute à

la dissolution trente parties d'eau distillée, on porte à l'ébullition et l'on filtre.

Chaque centimètre cube du réactif ainsi préparé précipitera 7 à 8 milligrammes d'acide phosphorique.

5° On peut doser l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque.

Le molybdate ammonique est un précipité d'un jaune vif, soluble seulement dans 10,000 parties d'eau, soluble dans les liqueurs alcalines, dans beaucoup de sels ammoniacaux, dans quelques sels potassiques; très peu soluble dans les acides étendus. L'eau renfermant 1 0/0 d'acide azotique n'en dissout que $\frac{1}{6600}$. Cette solubilité disparaît en présence d'un excès de molybdate d'ammoniaque. L'acide tartrique empêche sa précipitation; il en est de même de beaucoup de matières réductrices.

On ajoute la solution azotique du molybdate ammonique à la solution concentrée du phosphate, obtenue en traitant le sol arable par l'acide azotique; le molybdate doit être en grand excès, de manière qu'il y ait environ 40 parties d'acide molybdique pour 1 partie d'acide phosphorique. On laisse reposer pendant douze à vingt-quatre heures dans un endroit chaud (40°). Après ce temps, on décante une portion du liquide, et on y ajoute une nouvelle quantité du liquide molybdique pour voir si celui-ci occasionne un nouveau dépôt. On recueille le précipité sur un filtre, lorsque la précipitation est complète.

Cette méthode, nécessitant de grandes quantités d'acide molybdique, est très bonne quand on a à doser une petite quantité d'acide phosphorique en présence de beaucoup de fer ou d'alumine, notamment dans les terres arables.

Le phosphomolybdate, n'offrant pas une composition constante, ne peut être pesé tel quel, et il est nécessaire de le transformer en phosphate ammoniaco-magnésien. Pour cela, on redissout le précipité dans l'ammoniaque, on neutralise en partie par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite par le sulfate de magnésie.

Si, après avoir étudié le sol, on se reporte à l'atmosphère, « l'esprit, dit M. Barral, est frappé de voir que l'atmosphère renferme tout ce

que la science a reconnu nécessaire pour rendre à la longue fertile le sol le plus stérile. » En effet, ce savant agriculteur, dans un rapport présenté en 1860 à l'Académie des sciences, a démontré l'existence, au sein de l'atmosphère, de matières contenant du phosphore.

Ses observations ont porté sur l'évaporation de 1295 litres d'eau de pluie, recueillie à Paris, et 390 litres recueillis à la campagne, pendant cinq années successives. La quantité d'acide phosphorique obtenue a varié de 0,^{mmg}05 à 0,^{mmg}09. par litre d'eau de pluie, ce qui fait, d'après le même auteur, un apport annuel de 400 grammes environ d'acide phosphorique par hectare.

Le phosphore dans les eaux pluviales se trouve non-seulement à l'état de phosphates, mais encore à l'état de phosphore sans combinaison

La présence du phosphore dans l'atmosphère peut avoir différentes causes. Les phosphates, comme l'a démontré M. Elie de Beaumont, étant répandus dans un si grand nombre de roches, il est évident que, parmi les poussières enlevées par les vents à l'écorce du globe, doit se trouver du phosphate de chaux.

En outre, d'après M. Pasteur, les poussières organisées, en suspension, inégalement disséminées dans l'air, sont la condition première et nécessaire de la vie dans les corps putrescibles. Or, partout où la vie peut se transmettre, partout aussi on rencontrera des matières phosphorées.

Une cause encore de la présence du phosphore dans l'atmosphère, serait la putréfaction des matières animales dans le sein de la terre et particulièrement dans les terrains marécageux. Cette putréfaction donnerait naissance à un dégagement d'hydrogène phosphoré, lequel hydrogène phosphoré se retrouverait dans les eaux pluviales à l'état de phosphate.

Certains auteurs ont prétendu que les eaux pluviales qui mouillent et lavent les organes extérieurs des plantes, sont absorbées directement par ces organes. M. Duchartre, par de nombreuses expériences, a démontré que cette assertion était fausse, et d'après

cet auteur le phosphore absorbé par la plante est puisé tout entièrement dans le sol.

Le phosphore se trouvant dans le sol et dans l'atmosphère, on a été amené à le rechercher dans les eaux.

Sans s'occuper de certaines eaux minérales qui en contiennent des quantités facilement appréciables, on a pu par l'analyse en retirer des eaux de la mer. D'un autre côté, là où l'analyse des eaux ne donnait aucun résultat, l'analyse de plantes recueillies sur les bords de la mer, et même en pleine mer, révélait une présence notable de phosphore dans ces eaux, ce qui nous prouve que ce qui échappe à nos investigations, la plante sait le trouver, et à la longue l'accumulant dans ses tissus elle nous permet de le découvrir.

Les eaux sortant du sein de la terre, ou circulant librement, ne contiennent que des quantités de phosphates excessivement faibles, et leur dosage est sinon impossible du moins incertain. Cependant dans les cours d'eau, les phosphates doivent se trouver, cela n'est pas douteux, avec ces matières azotées transparentes, débris d'organismes détruits, qui échappent par leur ténuité à nos moyens d'analyse, mais dont l'existence au moins n'est pas douteuse.

De plus certaines eaux, par l'acide carbonique qu'elles contiennent ou par leur contact avec des matières organiques de diverses provenances, en renferment des proportions facilement appréciables. C'est ce qui se trouve démontré par le rapport de M. Blondeau sur l'analyse des eaux de puits de Rhodez.

Après avoir constaté la présence du phosphore dans le règne inorganique, dans l'animal et dans le végétal, nous allons montrer comment ce corps, puisé dans le sol, est transformé et transporté à l'état soluble dans toutes les parties des végétaux.

La chimie a fait voir que les phosphates terreux sont rendus solubles à la faveur d'un acide, même faible, tel que l'acide carbonique, mais la présence de cet acide seul ne suffirait pas pour nous démontrer la migration du phosphore dans les tissus des végétaux, car les phosphates terreux ne sont pas les seuls absorbés par les plantes.

Il y a des phosphates dans la terre arable, quelques-uns, ceux

de chaux et de magnésie, sont solubles dans les acides faibles et dans l'acide carbonique; or, ceux-là ne se rencontrent pas ordinairement dans la terre, on y trouve seulement des phosphates d'alumine et de peroxyde de fer, qui sont presque insolubles dans l'eau fortement chargée d'acide carbonique.

Si, dans une terre ainsi constituée, on ajoute du phosphate de chaux, on constatera bientôt que, sous l'influence de la pluie et des sesquioxydes qui existent dans le sol, le phosphate de chaux disparaîtra promptement.

Observant ces faits en 1858, M. Thénard a démontré qu'au sein d'une dissolution d'acide carbonique, le silicate de chaux décompose les phosphates de fer et d'alumine, de telle façon que la silice retient le fer et l'alumine à l'état insoluble, tandis que la chaux et l'acide phosphorique passent dans la liqueur à l'état, sans doute, de biphosphate et de bicarbonate.

Cette expérience démontre de la manière la plus heureuse comment les phosphates pénètrent dans les plantes.

En effet, le sesquioxyde de fer et l'alumine ont la propriété de retenir l'acide phosphorique en combinaison. Alors leur rôle s'explique, ils ont pour mission de recueillir, d'emmagasiner l'acide phosphorique, que la plante trouve au moment même où elle en a besoin, lors de son développement, quand aux premières phases de sa vie elle exhale de l'acide carbonique dont la fonction est de dissoudre le silicate de chaux et par suite de rendre l'acide phosphorique assimilable.

Ce qui précède explique l'emploi dans l'agriculture de la grande quantité de phosphates retirés du sol.

En effet, que l'on mette dans un sol du phosphate de chaux, ce sel peut être absorbé par les plantes, mais ce qui n'est pas absorbé de suite se transforme en phosphate de sesquioxyde, puis, à mesure des besoins et sous l'influence de l'eau chargée d'acide carbonique et du silicate de chaux, ce phosphate insoluble sera attaqué, transformé en phosphate de chaux soluble et immédiatement utilisé.

D'autres sels peuvent jouer le même rôle que le silicate de chaux;

ainsi les carbonates alcalins, les carbonates terreux dissous à la faveur de l'acide carbonique produisent le même effet.

De plus les phosphates terreux ne sont pas les seuls qui puissent être absorbés par les plantes, et que celles-ci puissent rencontrer dans le sol; elles y trouvent également, par suite de la présence des détritus provenant des plantes ou des animaux, des phosphates alcalins de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Ces phosphates, et en particulier celui d'ammoniaque, agissent puissamment sur les matières organiques; en présence d'un excès d'ammoniaque, d'autres phosphates, et notamment celui de peroxyde de fer, agiront comme le phosphate d'ammoniaque.

Il se forme, dans ce cas, des produits phospho-azotés, des combinaisons de phosphates et de matière azotée semblable aux composés qui existent au sein des plantes et des animaux, et qui peuvent être immédiatement utilisés.

Cette action des phosphates sur les matières organiques a été mise en évidence par les expériences de M. Thenard et doit jouer un grand rôle dans les phénomènes d'assimilation de ces substances pendant la végétation.

Comme nous venons de le voir, si le phosphore est nécessaire et utilisé partout où il y a vie organique, il est répandu et disséminé partout.

D'un autre côté, si les quantités de phosphore répandues dans la nature sont nécessaires pour maintenir l'harmonie des êtres organisés, les besoins et les exigences de la société sont plus grands et plus impérieux.

En effet, si sur des sols où, par des récoltes abondantes et variées, nous enlèverons chaque année une quantité considérable de matières organiques, sans restituer à la terre les débris des organismes que ces récoltes auront servi à nourrir, nous arriverons forcément à une production *limite.*

D'après M. Barral, en parlant du phosphore, si l'on abandonne le sol, en ne comptant que ce qui peut lui être fourni par la nature, on ne pourra compter sur une bonne récolte que tous les vingt ans. Quelquefois, dit l'auteur, la graine pourra produire, par suite des

phosphates contenus dans le sol où elle se trouvera, et de la quantité de phosphore qu'elle contient elle-même, mais toujours on aura une récolte incomplète.

Si nous considérons la plante cultivée le plus universellement et qui nous fournit l'aliment le plus complet et le plus nécessaire, nous verrons qu'il est absolument indispensable de réparer, par des apports incessants faits au sol, les pertes occasionnées chaque année par l'enlèvement des récoltes dont les produits minéraux ne retournent à la terre que d'une façon fort incomplète.

D'après le rendement moyen en blé d'un hectare de terrain et les quantités relatives de grains et de paille contenues dans la récolte totale, on arrive à reconnaître que cette culture enlève au sol environ 30 kilogrammes d'acide phosphorique par hectare, 19 kilogrammes pour le grain et 11 pour la paille.

Cet apport de matières minérales que l'on doit faire au sol, utile pour tous les sels que contiennent les plantes, est surtout applicable aux phosphates, dont une grande partie est exportée loin des lieux de production et dont une portion considérable est perdue sans retour pour l'agriculture. De plus, il faut, à l'égard du phosphate de chaux, que la restitution excède ce que la terre a perdu; parce que c'est exclusivement dans le sol que les végétaux le puisent, et qu'on doit non-seulement compenser les pertes que chaque récolte détermine, mais encore parer à celles qui résultent de l'action dissolvante des eaux pluviales.

Le phosphate de chaux est la substance minérale dominante pour la plus grande production possible des plantes à sucre.

D'après M. G. Ville, son action peut se manifester de trois manières différentes :

1° Il augmente la récolte — Ex. : le navet.

2° Il élève la richesse saccharine sans affecter la récolte. — Ex. : la betterave.

3° Il détermine ces deux effets à la fois, élève la récolte et produit plus de sucre. — Ex. : la canne.

Pour le lin, le chanvre, le coton, les plantes grasses, les substances

dominantes pour obtenir le plus grand rendement sont encore les phosphates.

Le phosphore ne se fixe dans les plantes qu'à l'état d'acide phosphorique ; à l'état d'acide phosphoreux et d'acide hypophosphoreux, il est impropre au maintien de la vie végétale ; il ne peut entrer dans le courant des combinaisons dont la formation des végétaux est le dernier résultat.

L'expérience faite par M. G. Ville sur la culture de 22 grains de blé dans un sol de sable calciné pourvu de 0 gr. 110 d'azote à l'état de nitre, et pourvu en même temps d'un silicate triple de potasse de chaux et de magnésie, a donné les résultats suivants :

Avec addition d'hypophosphite de chaux :

Paille et racine.............	1 gr. 40	1 gr. 40
Grains......................	0 00	

Avec addition de phosphite de chaux :

Paille et racine.............	3 gr. 40	3 gr. 62
13 grains....................	0 22	

Avec addition de phosphate de chaux :

Paille et racine........... .	16 gr. 72	20 gr. 99
187 grains..................	4 27	

Ainsi donc, l'acide phosphorique est actif, l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux ne le sont pas.

Pendant longtemps, on a attribué à la présence d'une substance particulière, nommée *humus*, la fécondité des sols divers. Cette matière, produit elle-même de la décomposition d'autres végétaux, était regardée comme le principal aliment des plantes qui l'extrayaient du sol. La différence évidente de fertilité, selon que le terrain renfermait ou non cette matière, semblait une preuve incontestable de la vérité de cette opinion.

L'humus ($C^{24}H^{9}O^{9}$) est composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène dans le rapport voulu pour former de l'eau, et rentre, par conséquent, dans le cadre des hydrates de carbone.

D'après les travaux de Liebig, et récemment ceux de M. Ville, l'humus a pour propriété :

1° Comme l'argile, d'absorber beaucoup d'eau, et de contribuer ainsi à maintenir de l'humidité dans le sol;

2° Il est apte à fixer dans le sol l'ammoniaque, qu'il soustrait ainsi à l'entraînement des eaux pluviales, et qu'il cède plus tard à la végétation;

3° L'humus absorbe l'oxygène de l'air et subit, à la suite de cette absorption lente, inapparente mais réelle, une transformation. Il devient ainsi pour le sol la source d'une formation lente, mais non interrompue, d'acide carbonique, moins utile par le carbone qu'elle fournit à la végétation que par l'action dissolvante qu'elle exerce à l'égard de certains minéraux, et notamment des phosphates.

Comme on le voit, l'humus, loin d'être la partie fertilisante du sol, ne lui offre aucune particule nutritive; mais, associé aux phosphates, il rend de grands services à l'agriculture.

Ainsi donc, comme l'a prouvé M. Ville par de nombreuses expériences, en l'absence du phosphore, la végétation est impossible, et s'il se produit des dérogations à cette loi, ces dérogations ne sont qu'apparentes et proviennent d'une réserve de phosphate dans la graine, suffisante pour assurer une première et chétive récolte.

Le phosphore étant absolument nécessaire dans l'acte de la végétation, l'industrie agricole qui s'attache à beaucoup produire et à produire d'une manière incessante, n'a rien négligé pour se procurer les moyens d'augmenter par l'emploi des phosphates la fertilité du sol.

Des fabriques pour la production des phosphates artificiels se sont montées, et, avec ces produits ajoutés aux services rendus par les fumiers, nos ressources sont inépuisables.

Nous terminerons ce chapitre en indiquant la préparation des phosphates artificiels employés comme engrais en agriculture, et des engrais de poissons contenant jusqu'à 30 0/0 de phosphates.

Superphosphates. — Si, en France, on emploie habituellement les os, le noir animal ou les phosphates fossiles sans autre préparation

qu'une pulvérisation très complète, il n'en est pas de même en Angleterre où ils sont transformés en superphosphates par l'action de l'acide sulfurique.

Le mélange de l'acide sulfurique à la poudre d'os ou à celle des nodules, a pour but de transformer la plus grande quantité de phosphate de chaux qui y est contenu en phosphate acide, qui est soluble dans l'eau, et qui, au contact du carbonate de chaux contenu dans le sol, repasse facilement à l'état de phosphate neutre, mais à un tel état de division que sa solubilité dans l'acide carbonique s'en trouve singulièrement augmentée.

Le mélange de la poudre de phosphate se fait à froid; on emploie généralement 90 kilogrammes d'acide pour 100 de poudre de phosphate bien fine; le mélange se fait dans un cylindre, qui porte dans l'intérieur un arbre muni de palettes qui brassent le mélange le plus complétement possible; la masse s'échauffe, de l'acide carbonique se dégage; la matière, d'abord noire, se sèche peu à peu et blanchit, la saturation de l'acide sulfurique ne se fait que graduellement, mais, après quelques jours, la poudre peut être maniée facilement.

Quand on attaque exclusivement les nodules par l'acide sulfurique, on obtient, par le séchage à l'air libre, une masse compacte, dure et qui nécessite un nouveau broyage avant l'épandage. Aussi n'a-t-on guère employé les coprolithes dans cette fabrication qu'en mélange avec des os, des noirs ou des phosphorites riches en phosphates et pauvres en carbonate de chaux. Ces matières attaquées seules par l'acide sulfurique donnent des masses pâteuses très difficiles à sécher. En les mélangeant dans la proportion de 2 parties d'os ou d'apatite riche, pour 1 partie de coprolithes, le séchage est plus lent et on évite sensiblement la prise des produits.

Un mélange de 60 parties d'acide sulfurique et de 15 parties d'acide chlorhydrique employé pour 100 parties de poudre de nodules donne aussi un produit qui se sèche lentement et qui ne durcit pas, le chlorure de calcium formé maintient la masse humide plus longtemps et empêche la prise du produit.

Les transactions sur les superphosphates s'établissent d'après leur richesse en acide phosphorique soluble; mais les fabricants ont bientôt rencontré une difficulté qui n'est pas encore levée; on a

remarqué, en effet, que si on analyse, à quelques jours de distance, un superphosphate, on trouve que la quantité de phosphate soluble diminue sensiblement.

Pour éviter cette rétrogradation, M. Millot conseille d'employer des poudres très bien blutées, de façon à obtenir une attaque complète de tout le produit; on détermine ainsi la formation, non pas de phosphate acide de chaux, comme on le pense généralement, mais bien d'acide phosphorique libre; cet acide trouve d'autant plus de base à saturer pendant le séchage que l'attaque par l'acide sulfurique a été moins complète; s'il reste, par exemple, du carbonate de chaux ou du phosphate de chaux tribasique non attaqué, l'acide phosphorique libre donnera naissance à du phosphate de chaux insoluble et le produit marquera à l'analyse une moins grande richesse.

La rétrogradation ne peut être complétement évitée; mais ce qui importe au cultivateur, ce n'est pas d'avoir de l'acide phosphorique soluble, qui est bientôt ramené à l'état insoluble dans la terre arable, mais de répandre sur le sol un produit dans un état de division chimique, tel qu'il se prête facilement aux métamorphoses qui se produisent dans le sol et qui l'amènent à une forme favorable à l'assimilation par les végétaux.

Ainsi, pour connaître la richesse des superphosphates, il y a avantage à déterminer le poids d'acide phosphorique qui, après avoir été séparé des bases, est rentré en combinaison. Dans ce cas on ne dose pas les phosphates rétrogradés, mais bien le phosphate insoluble total qui, après l'action de l'acide sulfurique, paraît être dans un état favorable à la dissolution.

En Russie, on a découvert d'immenses gisements de phosphates. L'étendue de terrain entre le Dniéper et le Volga, sur laquelle s'étend la zone phosphatée principale, est immense; elle n'embrasse pas moins de vingt millions d'hectares.

La richesse en acide phosphorique des nodules russes est à peu près semblable à celle des nodules des Ardennes; ils renferment en moyenne 20 0/0 d'acide phosphorique.

Les gisements de phosphate commencent à être exploités en

Russie et, possédant des quantités si considérables de cet engrais, elle pourra en livrer à toute l'Europe aussitôt que le besoin s'en fera sentir.

Aujourd'hui la chaux phosphatée a été reconnue en France dans trente-neuf départements. Des gisements considérables sont exploités dans les départements de Tarn-et-Garonne et du Lot. Leur richesse en acide phosphorique est d'environ 37 0/0.

Il n'est pas démontré qu'il soit nécessaire à l'agriculture d'avoir des produits immédiatement solubles dans l'eau ; cependant M. Boblique ayant fabriqué des phosphates alcalins à l'aide du phosphate de chaux fossile, qu'il recommande aux agriculteurs, nous donnerons ici ce procédé.

Pour cela, les phosphates fossiles des Ardennes et de la Meuse sont traités par des minerais de fer, après avoir concassé les nodules pour le mélange. On emploie environ 60 0/0 de minerai de fer pour 100 de phosphate de chaux fossile. On opère dans un haut-fourneau et on obtient un phosphure de fer qui est broyé et traité par deux fois son poids de sulfate de soude sec et deux à trois dixièmes de son poids de charbon concassé.

Il se forme du sulfure ferro-sodique et du phosphate de soude ; le premier est insoluble et le second peut être séparé et dissous par l'eau. On le fait cristalliser.

En opérant comme l'indique M. Boblique, on peut obtenir du phosphate de soude dans lequel l'acide phosphorique, entièrement soluble, ne reviendra pas à la moitié de ce qu'il coûte sous forme de superphosphate.

M. Merle a conseillé aussi comme engrais l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien.

Les engrais phosphatés, os, noir animal ou nodules, réduits en poudre, peuvent être employés à l'état naturel, et leur réussite est habituelle dans les terrains de défrichement.

Les phosphates, comme on l'a vu, sont solubles dans l'acide carbonique, mais cette solubilité est plus grande dans l'eau chargée à la fois d'acide carbonique et d'acide acétique, quand la poudre est restée exposée à l'air pendant un certain temps. Or, il n'est pas diffi-

cile de montrer qu'il existe dans les terres de bruyère, dans lesquelles les phosphates réussissent particulièrement bien, un acide volatil qui distille en même temps que l'eau, quand ces terres sont soumises à l'action du bain d'huile à une température de 130 à 140°, et que l'acidité qu'elles manifestent est due à de l'acide acétique.

Engrais de poisson. — Les engrais de poisson sont riches en phosphates. Les analyses indiquent 12 0/0 d'azote, et 16,1 0/0 de phosphate.

M. de Molon a indiqué un procédé d'une exécution facile pour utiliser les débris de poisson. Ceux-ci sont d'abord cuits, puis soumis à l'action d'une presse qui en fait écouler l'eau et l'huile qu'ils renferment; la matière desséchée est pulvérisée dans un moulin.

M. Rohart, aux îles Loffoden, en Norwége, où il se pêche annuellement de vingt à vingt-cinq millions de morues, a établi une usine pour la fabrication des engrais de poisson.

Au lieu de jeter à la mer les débris de morue, il les recueille et les fait d'abord sécher à l'air; il les soumet ensuite à l'action de la vapeur sous une pression de 7 ou 8 atmosphères, puis il les dessèche; les débris deviennent ainsi très friables, et réduits en poudre dans des moulins, ils constituent un engrais très actif, qui renferme 9 0/0 d'azote et 30 0/0 de phosphate.

D'après les nombreuses analyses de MM. J. Girardin et E. Marchand, pendant cinq années consécutives, les saumures du hareng des différents ports de France contiennent 3,855 d'acide phosphorique par litre, ce qui correspond à 8,35 de phosphate de chaux des os. Il en résulte que 393 litres de saumure contiennent autant de phosphate de chaux qu'un mètre cube de fumier, qui en renferme 3,280 gr. ou 4,1 gr. pour 1,000.

Si l'on considère, en outre, l'action du chlorure de sodium contenu dans ces saumures et sa manière de se comporter dans les différents sols, on ne devra employer cet engrais que dans les terrains très riches en carbonate de chaux.

D'après MM. Girardin et E. Marchand, trois moyens sont employés pour utiliser ces saumures : on les incorpore au sol en arro-

sements, en mélange avec le fumier et sous forme de compost.

A ces saumures, les habitants du littoral ajoutent les écailles riches en phosphates et les poissons gâtés qui par leur putréfaction donnent lieu, comme nous l'avons dit dans ce chapitre, à des matières phosphorées.

On emploie en agriculture, sous le nom de phospho-guanos, des engrais composés d'un mélange de guano et de poudre de phosphates.

Les guanos phosphatés contiennent jusqu'à 17 0/0 de phosphates.

CHAPITRE III

Phosphates. Phosphites. Hypophosphites.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'oxygène, en se combinant avec le phosphore, donnait naissance à trois composés différents. Parmi eux se trouve l'acide phosphorique Pho^5.

L'action de l'eau sur l'acide phosphorique anhydre Pho^5 permet d'obtenir trois combinaisons différentes contenant de l'eau, et cet acide phosphorique.

Ces trois combinaisons sont représentées par les trois formules suivantes :

$$Pho^5Ho;\ Pho^5 2Ho;\ Pho^5 3Ho$$

La première, Pho^5Ho, est appelée acide métaphosphorique;
La deuxième, $Pho^5 2Ho$, est appelée acide pyrophosphorique;
La troisième, $Pho^5 3Ho$, est appelée acide phosphorique.

Ces trois corps peuvent donner naissance à trois séries de composés par la substitution à l'eau d'un nombre égal d'équivalents de base. Pour distinguer ces composés, on a appelé :

Phosphates,	ceux qui ont	pour formule	$Pho^5 3Mo$
Pyrophosphates	—	—	$Pho^5 2Mo$
Metaphosphates	—	—	$Pho^5 Mo$

En désignant par Mo la base quelle qu'elle soit, on leur a aussi donné les noms suivants :

Phosphates basiques	$Pho^5 3Mo$
Phosphates neutres	$Pho^5 2Mo$
Phosphates acides	$Pho^5 Mo$

En réservant au composé binaire Pho^5, le titre d'acide phosphorique, on voit que la combinaison $Pho^5 3Ho$ est un phosphate d'hydrogène; au même titre que la combinaison $Pho^5 3 Ko$ est un phosphate de potasse. De même $Pho^5 2Ho$ et du pyrophosphate d'hydrogène, et $Pho^5 Ho$ du métaphosphate d'ydrogène.

Avant d'entrer dans l'étude particulière des phosphates qui nous intéressent, nous traiterons d'abord des phosphates en général.

1° *Propriétés générales.*

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à l'aide d'un acide.

Les phosphates sont précipités de leurs dissolutions acides quand on sature ces acides par un alcali. Il arrive souvent qu'un excès d'alcali redissout le précipité, surtout lorsque la base du phosphate est soluble dans les alcalis.

Les phosphates terreux acides donnent du phosphore lorsqu'on les chauffe au rouge vif avec du charbon.

Les phosphates neutres ou basiques, portés à une chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique, donnent aussi du phosphore.

Les phosphates formés par des oxydes réductibles par la chaleur seule sont les seuls qui soient décomposés par la chaleur; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

2° *Caractères distinctifs.*

Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se tranforment en un phosphure alcalin qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates basiques $Pho^5 3Mo$ forment, avec l'azotate d'ar-

gent, un précipité d'un jaune serin, soluble dans l'ammoniaque et dans un excès d'acide azotique.

La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $Pho^5\,2Mo$ produisent aussi un précipité jaune avec l'azotate d'argent; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre et rougit le tournesol.

Les phosphates alcalins neutres précipitent la magnésie en présence de l'ammoniaqne.

Les phosphates précipitent l'azotate de plomb et forment un phosphate de plomb fusible au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

Les phosphates des huit dernières familles, qui sont insolubles, peuvent être transformés en phosphates alcalins par une ébullition avec du carbonate de potasse ou de soude; en neutralisant ensuite la liqueur par un acide, on peut, au moyen de réactifs, reconnaître le phosphate alcalin.

Alvaro Reynoso a fait connaître l'action de l'eau à une haute température et sous une forte pression sur les pyrophosphates et métaphosphates.

Pour opérer, on place la substance avec de l'eau dans un tube de verre vert fermé par un bout, puis on scelle l'autre bout à la lampe, et l'on introduit le tube dans un canon de fusil fermé au marteau à l'une de ses extrémités et à l'autre par une vis en fer. Ce canon est placé dans un bain d'huile. Ces précautions sont nécessaires, car il peut arriver que le tube, faisant explosion, le canon est protégé, ainsi que l'huile, qui peut prendre feu.

Les pyrophosphates de potasse et de soude chauffés avec de l'eau à 280° régénèrent les phosphates de potasse et de soude de la formule : Pho^5, 2 Mo, Ho.

Quand on chauffe avec de l'eau un pyrophosphate susceptible de former un phosphate insoluble, on le dédouble en phosphate acide qui reste dans la liqueur et en phosphate tribasique qui se dépose toujours cristallisé.

$$(Pho^5,\ 2\ Mo)^2 + 2\ Ho = Pho^5,\ 3\ Mo + Pho^5,\ Mo,\ 2\ Ho.$$

Si le phosphate acide est susceptible de se décomposer par la chaleur, il se décompose lui-même en phosphate tribosique et en acide phosphorique qui reste dans la liqueur.

$$(Pho^5, Mo, 2\,Ho)^3 = Pho^5, 3\,Mo + (Pho^5, 3\,Ho)^2.$$

Les pyrophosphates de plomb, cuivre, fer, urane, chaux, ainsi que le phosphate acide de chaux, se comportent de cette façon.

Les pyrophosphates de zinc, argent, cobalt, nickel et cadmium se dédoublent en phosphates acides qui restent dans la liqueur et en phosphates tribasiques qui se précipitent. La réaction est très nette pour le phosphate d'argent, qui, étant blanc, chauffé avec de l'eau, devient phosphate tribasique jaune, qui se décante très bien, et phosphate acide qui reste dans la liqueur.

Métaphosphates. — Les métaphosphates, chauffés avec de l'eau à 280°, se dédoublent en phosphates tribasiques, phosphates acides et acide phosphorique.

$$(Pho^5Mo)^6+12Ho=Pho^5,3Mo+(Pho^5,Mo,2H0)^3+(Pho^5,3H0)^2.$$

Quand les phosphates acides ne peuvent exister à 280°, alors les métaphosphates se dédoublent en phosphates tribasiques et en acide phosphorique.

C'est ce qui arrive avec le métaphosphate de chaux.

$$(Pho^5,CaO)^6+12Ho=(Pho^5,3CaO)^2+(Pho^5,3H0)^4.$$

Phosphates de potasse. — On connaît trois phosphates de potasse qui sont représentés par les formules suivantes :

$$Pho^5(Ko)^2Ho$$
$$Pho^5(Ko)Ho^2$$
$$Pho^5(Ko)^3.$$

Le premier s'obtient en saturant une dissolution d'acide phosphorique par du carbonate de potasse.

Il est cristallisé irrégulièrement, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le second s'obtient en ajoutant au premier un équivalent d'acide phosphorique. On le nomme ordinairement *phosphate acide de potasse.* Chauffé à 200° il perd deux équivalents d'eau et est transformé en métaphosphates $Pho^5 Ko$.

Le troisième s'obtient en traitant un des phosphates précédents par la potasse, et en enlevant l'excès de potasse par l'alcool.

Ce sel est déliquescent et cristallisé en aiguilles.

PHOSPHATES DE SOUDE

Les phosphates de soude soumis à une dessiccation complète peuvent être représentés par les formules suivantes :

Phosphate	de soude	basique.....	$(NaO)^3, Pho^5$
—	—	neutre......	$(NaO)^2, Ho, Pho^5$
—	—	acide.......	$(NaO), (Ho)^2, Pho^5$

Dans ce cas, on considère l'acide phosphorique comme un acide tribasique, c'est-à-dire que, pour former des sels, cet acide prend constamment trois équivalents de base, et dans le cas actuel l'eau fonctionne comme une véritable base.

Phosphate neutre de soude (NaO^2, *Ho*, Pho^5, 24 *Ho*

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, qui s'effleurissent rapidement et perdent vingt-quatre équivalents d'eau lorsqu'on les chauffe à 100°. Le vingt-cinquième équivalent d'eau, qui n'est plus de l'eau de cristallisation, mais bien de l'eau basique, ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée.

Il se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans deux parties d'eau bouillante.

Le phosphate neutre de soude est le phosphate normal de l'urine. En présence de l'acide urique il se décompose et donne naissance à du phosphate acide de soude qui communique à l'urine sa réaction acide. Si dans l'urine il y a excès d'alcali, il se forme du phosphate basique, mais ce cas se présente rarement.

Phosphate acide de soude $NaO\ (Ho)^2,\ Pho^5,\ 2\ Ho$.

Ce sel se prépare en ajoutant un équivalent d'acide phosphorique au phosphate neutre.

Le phosphate acide de soude peut cristalliser sous deux formes différentes ; l'une de ces formes est le prisme rhomboïdal droit, et l'autre est l'octaèdre à base rectangulaire.

Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Nous venons de voir comment il se forme dans l'urine.

Phosphate de soude basique $(Nao)^3\ Pho^5$.

Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un grand excès de soude et en évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux.

Il cristallise en prismes obliques à six pans.

Pyrophosphate de soude $(Nao)^2\ Pho^5\ 10\ Ho$.

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude $(Nao)^2\ Ho, Pho^5$. L'équivalent d'eau basique se dégage, et le phosphate se transforme en pyrophosphate anhydre $(Nao)^2,\ Pho^5$, qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire cristalliser.

Il ne cristallise pas dans le même système que le phosphate neutre et ne prend que 10 équivalents d'eau. Il est moins soluble que le phosphate neutre.

Métaphosphate de soude $Nao,\ Pho^5$.

Ce sel s'obtient en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude $Nao\ (Ho)^2,\ Pho^5$, qui perd alors ses deux équivalents d'eau basique et se change en métaphosphate.

On le prépare encore en calcinant le phosphate de soude ordinaire avec son poids de sel ammoniac : on fait bouillir la masse calcinée avec de l'alcool étendu de son poids d'eau, qui dissout le chlorure de sodium formé et laisse le métaphosphate à l'état de pureté.

Les trois premiers phosphates de soude donnent avec les sels d'argent des précipités jaunes de phosphate d'argent. La réaction peut être représentée ainsi :

$$NaO(HO)^2, Pho^5 + 3\,(AgO, AzO^5) = (AgO)^3 Pho^5 + NaO\,AzO^5 + 2\,(AzO^5\,Ho)$$
$$(NaO)^3 Pho^5 \quad + \quad \text{id.} \quad = AgO)^3 Pho^5 + 3(NaO, AzO^5)$$
$$(NaO)^2\,HO, Pho^5 \quad + \quad \text{id.} \quad = (AgO)_3 Pho_5 + 2\,(NaO\,AzO^5) + AzO^5 Ho$$

Les deux autres sels donnent avec les sels d'argent des précipités blancs ; le pyrophosphate fournit un pyrophosphate d'argent $(AgO)^2$, Pho^5. La réaction est la suivante :

$$(NaO)^2 Pho^5 + 2\,(AgO, AzO^5) = (AgO)^2 Pho^5 + 2\,(NaO, AzO^5)$$

Le metaphosphate produit un métaphosphate d'argent ayant pour formule AgO, Pho^5.

PHOSPHATES D'AMMONIAQUE

On connaît trois phosphates d'ammoniaque :

Le phosphate neutre d'ammoniaque $(AzHo^3)^2, (Ho)^2, Ho, Pho^5$;

Le biphosphate d'ammoniaque $AzH^3, Ho, (Ho)^2\,Pho^5$;

Et le sousphosphate d'ammoniaque $(AzH^3)^3, 3\,Ho, Pho^5$.

On prépare le premier en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide; il se précipite un phosphate de chaux insoluble, et le phosphate d'ammoniaque reste dans la dissolution.

On évapore et ce sel cristallise. Au moment de la cristallisation, la dissolution devenant acide, il faut avoir soin de verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

Le second se prépare, soit en faisant bouillir une dissolution étendue de phosphate neutre d'ammoniaque, soit en la concentrant jusqu'à la faire cristalliser, soit en faisant agir directement l'ammoniaque sur l'acide phosphorique et en laissant la liqueur fortement acide.

Le troisième se forme en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de phosphate neutre d'ammoniaque.

Usages des phosphates d'ammoniaque. — Ces sels servent à préparer directement l'acide métaphosphorique.

Gay-Lussac a proposé d'imprégner les étoffes de dissolutions de phosphates ammoniacaux pour les rendre moins combustibles. Le sel ammoniacal se décompose par la chaleur; l'acide métaphosphorique qui se produit recouvre le tissu d'un enduit vitreux et le préserve du contact de l'air. Le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut, par conséquent, pas propager l'incendie.

Phosphate ammoniaco-sodique $NaO, Ho, AzH^4, HO, Pho^5, 8HO$.

Ce sel était appelé autrefois *sel de phosphore, sel fusible de l'urine, sel microcosmique.*

Ce sel contient de l'eau sous trois formes différentes. Le premier équivalent d'eau joue le rôle de base; le second équivalent est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé avec un oxacide, et les huit équivalents d'eau représentent de l'eau de cristallisation.

On le prépare en faisant dissoudre dans deux parties d'eau six ou sept parties de phosphate de soude cristallisé et une partie de sel ammoniac. Les cristaux qui se déposent sont transparents; les eaux mères contiennent du chlorure de sodium.

On le prépare encore en unissant directement par la voie humide le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

Il est employé comme fondant dans les essais au chalumeau, parce que, chauffé au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude.

Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE

Le phosphate de magnésie s'obtient, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans de l'acétate de magnésie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie.

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans les

acides, cristallise en aiguilles hexagonales. La formule est la suivante :

$$MgO(HO)^2, (Pho^5, 14HO).$$

Etat naturel. — Le phosphate de magnésie se rencontre mélangé avec le phosphate de chaux dans les os et dans les graines des graminées,

On le rencontre encore dans un minéral fort rare appelé wagnérite, qui est formé de phosphate de magnésie, de fluorure et de chorure de magnésium.

Ce minéral, d'un jaune topaze, cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, a pour formule :

$$(MgO)^3, Pho^5, \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Fl \end{matrix} \right\} Mg.$$

Le phosphate de magnésie est rarement observé dans l'urine.

Phosphate ammoniaco-magnésien $AzH^3, Ho\,(MgO)^2, Pho^5, 12Ho$.

On prépare ce sel en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble auquel on ajoute de l'ammoniaque libre ou un sel ammoniacal.

Ce sel est blanc grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais tout à fait insoluble dans une eau contenant des sels en dissolution.

Il sert à reconnaître et à doser la magnésie.

Etat naturel. — Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans les blés, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, particulièrement dans celles du cœcum du cheval.

Ce sel se rencontre dans l'urine lorsque celle-ci devient alcaline ; il se précipite et forme des dépôts ayant l'aspect des dépôts purulents. On les distingue à l'aide du microscope.

D'après M. Boussingault, l'urine, mêlée avec une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ 7 0/0 de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien.

M. Lesieur a proposé de nouvelles réactions pour la préparation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Un équivalent de phosphate acide d'ammoniaque et deux équivalents de magnésie, mis à froid en présence, s'unissent directement et produisent aussi le phosphate ammoniaco-magnésien.

$$Pho^5 Az H^3 Ho + 2 Mg O = Pho^5 2 Mg O, Az H^3 Ho.$$

En substituant le carbonate de magnésie à la magnésie, on obtient le même résultat.

$$Pho^5 Az H^3 Ho + 2 (Co^2 Mg O) = Pho^5 2 Mg O, Az H^3 Ho + 2 Co^2.$$

Le phosphate bibasique de magnésie, traité par l'ammoniaque libre, carbonaté ou à l'état de sulfhydrate, donne naissance au phosphate ammoniaco-magnésien.

$$Pho^5 2 Mg O + Az H^3 + Aq = Pho^5 2 Mg O, Az H^3 Ho.$$
$$Pho^5 2 Mg O + Co^2 Az H^3 Ho = Pho^5 2 Mg O, Az H^3 Ho + Co^2$$
$$Pho^5 2 Mg O + Hs, Az H^3 + Aq = Pho^5 2 Mg O, Az H^3 Ho + H^5.$$

Ces réactions si simples peuvent être utilisées pour la fabrication, en agriculture, du phosphate ammoniaco-magnésien, dont l'efficacité a déjà été constatée

PHOSPEATES DE CHAUX

On peut obtenir les trois phosphates de chaux suivants :

Phosphate de chaux basique $(Ca O)^3 Pho^5$;
id. id. neutre $(CaO)^2 Ho, Pho^5$;
id. id. acide $Ca O, Ho, Pho^5$.

La décomposition des deux derniers fourniront le pyrophosphate et le métaphosphate.

Nous étudierons les trois premiers, et en particulier le sulfate basique, qui se rencontre partout, dans les os, le sol, etc.

Phosphate de chaux basique $(CaO)^3Pho^5$, phosphate des os.

Ce phosphate s'obtient en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude $(NaO)^3Pho^5$.

On peut encore le préparer en ajoutant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un phosphate alcalin et en versant dans le mélange du chlorure de calcium.

Ce phosphate est blanc, d'un aspect gélatineux, insoluble dans l'eau.

Les os en contiennent environ 80 0/0.

Il est soluble dans les acides, même les plus faibles. M. Thénard, en laissant pendant vingt-quatre heures des lames d'ivoire dans de l'eau de seltz, a prouvé que l'eau tenant en dissolution de l'acide carbonique, dissolvait les phosphates. En effet, ces lames sont devenues molles comme de la gélatine, où la partie calcaire avait disparu, et on a pu la retrouver dans le liquide.

L'acide acétique dissout le phosphate de chaux.

L'acide acétique et l'acide carbonique réunis le dissolvent avec plus de rapidité que chacun séparément.

Une dissolution de chlorure de sodium dissout le phosphate de chaux.

Etat naturel. — On trouve dans la nature le phosphate de chaux associé à différentes substances.

On lui donne le nom d'*apatite* lorsqu'il est combiné avec le chlorure de calcium et le fluorure de calcium.

Le phosphate de chaux tribasique existe aussi dans le règne minéral à l'état de liberté; il porte le nom de *phosphorite.*

L'*ostéolite* est une espèce de phosphate de chaux blanc et pulvérulent comme de la craie.

Les *coprolithes* sont des rognons de phosphate de chaux qui se trouvent dans les phosphates fossiles, et aussi dans les grès verts de la côte du Havre, ainsi que dans les argiles du lias.

En un mot, la chaux phosphatée se trouve répandue en grande quantité et forme une couche des plus considérables du sol.

Nous avons traité, dans le chapitre précédent, des services qu'elle rend en agriculture.

Phosphate neutre de chaux $(CaO)^2$, Ho, Pho^5, 3Ho.

On obtient le phosphate neutre de chaux en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire $(NaO)^2$, Ho, Pho^5, dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides et même dans l'eau contenant de l'acide carbonique.

Phosphate acide de chaux, CaO $(Ho)^2$, Pho^5.

Ce phosphate est très soluble dans l'eau; il cristallise en lames nacrées déliquescentes.

On l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore losqu'on le calcine avec du charbon.

PHOSPHATE D'ALUMINE

En versant goutte à goutte une dissolution de sulfate d'alumine dans une dissolution de phosphate de soude, on obtient un sous-sel qui, desséché à l'air libre, a pour formule :

$$Al^2O^3, Pho^5, 9Ho.$$

Traité par l'acide phosphorique, il se dissout. Cette solution, évaporée en consistance sirupeuse, redissout dans un acide, et précipité par l'ammoniaque caustique, ce phosphate donne pour résultat un composé plus basique ayant pour formule :

$$(Al^2O^3)^4 (Pho^5)^3.$$

Ce dernier sel est soluble dans la potasse; le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de cette dissolution.

Etat naturel. — La *childrénite* est un phosphate d'alumine associé au fer et au manganèse.

La *turquoise,* pierre précieuse très recherchée, est aussi un phosphate d'alumine associé aux oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, à de la silice et à du phosphate de chaux.

PHOSPHATES DE FER

L'acide phosphorique forme avec le sel de protoxyde de fer deux phosphates :

1° Le phosphate de protoxyde : $(Feo)^2$, Ho, Pho^5;

2° Le sous-phosphate de protoxyde : $(Feo)^3$, Pho^5.

Avec les sels de sesquioxyde, il forme un phosphate neutre et plusieurs phosphates basiques.

HYPOPHOSPHITES

L'acide hypophosphoreux ne forme qu'une seule classe de sels,

On prépare les hypophosphites par l'action du phosphore sur les lessives alcalines, ou sur la chaux, la baryte, le sulfure de baryum.

On prépare encore les hypophosphites soit par neutralisation de l'acide libre, soit par double décomposition.

La plupart des hypophosphites sont solubles et incristallisables.

Les hypophosphites secs sont inaltérables à l'air; leur solution s'oxyde lentement.

Chauffés, les hypophosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré et se transforment en pyrophosphates.

Les hypophosphites purs sont colorés en bleu par le molybdate d'ammoniaque; ce réactif colore la solution des phosphates en jaune. et un mélange des deux sels en vert.

PHOSPHITES

L'acide phosphoreux ne peut former que deux espèces de sels : les uns acides, les autres neutres.

Les phosphites se préparent par neutralisation directe de l'acide ou par double décomposition.

Les phosphites acides présentent une grande tendance à se combiner à un excès d'acide phosphoreux.

Les phosphites sont plus stables que les hypophosphites; leurs solutions ne s'altèrent pas à l'air. Les alcalis bouillants ne les transforment pas en phosphates. Ils réduisent à froid les sels d'or, d'argent, de mercure. Ils réduisent l'acide sulfureux à l'état d'hydrogène sulfuré.

CHAPITRE IV

Préparations phosphorées employées en pharmacie.

L'action thérapeutique du phosphore n'est pas proportionnelle aux dangers auxquels on s'expose en le prescrivant. Il fut vanté comme capable de guérir les rhumatismes, la goutte, et même l'épilepsie et la paralysie. On l'a administré sous forme de pilules, sans songer que c'était la plus malheureuse des prescriptions. A cet état, il peut être très dangereux. On ne peut réellement l'administrer qu'à l'état de solution, et les préparations magistrales doivent être souvent renouvelées.

Le Codex contient trois préparations phosphorées, qui sont : l'huile phosphorée, la pommade phosphorée et la pâte phosphorée.

HUILE PHOSPHORÉE

Phosphore	2 gr.
Huile d'amandes douces	100

Mettez l'huile dans un flacon d'une capacité telle qu'il en soit presque entièrement rempli; introduisez le phosphore, et faites chauffer, pendant quinze à vingt minutes, au bain-marie, en ayant soin d'agiter vivement de temps en temps. Tenez le flacon fermé pour éviter l'oxygénation du phosphore; seulement, au commencement, interposez, entre le goulot et le bouchon, un morceau de papier qui laisse une issue à l'air intérieur. Laissez refroidir l'huile, et quand elle s'est éclaircie complétement par le repos, séparez-la par décantation du phosphore qui s'est déposé, et ren-

fermez-la dans des vases de petites capacités, que vous tiendrez bien bouchés.

16 grammes d'huile peuvent dissoudre environ 1 centigramme de phosphore.

POMMADE PHOSPHORÉE

Axonge	100 gr.
Phosphore	1 »

Mettez l'axonge dans un flacon de verre à large ouverture bouchant à l'émeri; ajoutez le phosphore et tenez le flacon au bain-marie, en ayant soin d'interposer entre le goulot du flacon et le bouchon un petit morceau de papier qui ouvre une issue à l'air intérieur; portez l'eau du bain-marie à l'ébullition; alors bouchez exactement le flacon et agitez vivement jusqu'à ce que le phosphore soit dissous; retirez le flacon du bain-marie et agitez-le jusqu'à parfait refroidissement.

PATE PHOSPHORÉE

Phosphore	1
Eau	20
Farine	20
Suif	20
Huile d'œillette	10
Sucre en poudre	14

Mettez dans une capsule de porcelaine le phosphore et l'eau; chauffez au bain-marie, et, lorsque le phosphore sera fondu, délayez la farine en remuant continuellement. Ajoutez enfin le suif, l'huile, et ensuite le sucre.

Cette préparation est employée pour la destruction des rats.

ÉTHER PHOSPHORÉ

Ether sulfurique	50
Phosphore	1

Mettez dans un flacon bouché à l'émeri, enveloppé de papier noir,

l'éther; introduisez-y le phosphore coupé en petits morceaux et lavé avec un peu d'éther sulfurique; laissez macérer pendant un mois, en ayant soin d'agiter de temps en temps; transvasez ensuite dans des flacons de petites capacités, que vous tiendrez bouchés hermétiquement et recouverts de papier noir.

30 grammes d'éther dissolvent environ 20 centigrammes de phosphore.

CHLOROFORME PHOSPHORÉ

Chloroforme pur..................	4
Phosphore........................	1

Faites dissoudre.

L'huile de foie de morue phosphorée se prépare comme l'huile phosphorée. Cette préparation n'est pas usitée. Elle a été utilisée dans le traitement de la scrofule.

Le phosphore a été employé à l'extérieur et à l'intérieur contre les paralysies musculaires de l'œil.

PILULES PHOSPHORÉES

Phosphore.....................	0gr05
Huile d'olive....................	4
Magnésie......................	q. s.
Sulfure de carbone.............	20 gouttes.

pour cinquante pilules, que l'on recouvre de gélatine. Une pilule contient 1 milligramme de phosphore. On peut encore préparer des pilules phosphorées en faisant dissoudre du phosphore dans l'axonge.

On a proposé de combiner le phosphore avec une résine; mais ce procédé, exigeant une forte chaleur, est aussi désagréable que dangereux.

Abraham (Note présentée, par M. A. Kæuffer, à la Société médico-chirurgicale de Liége) nous offre, dans le baume de Tolu, une substance qui pare à tous ces inconvénients

Le baume de Tolu se fond en dessous du point d'ébullition de l'eau, et comme il possède une plus grande densité qu'elle, il se

dépose au fond ; quatre parties de phosphore et quatre-vingt-seize parties de ce baume lavé, fondues et bien mélangées dans l'eau, fournissent un produit parfait qui, vu sous le microscope, ne laisse apercevoir aucune particule de phosphore non divisé, et frotté dans l'obscurité dégage une lumière bien homogène.

Ce produit peut servir à la préparation de pilules et mérite, selon l'auteur, toute confiance quant à une division complète et aux effets thérapeutiques du phosphore.

Composés du phosphore employés en thérapeutique.

Ces composés sont très peu nombreux :

1° Acide phosphorique officinal.

Cet acide n'est autre chose qu'une dissolution d'acide phosphorique dans l'eau ayant une densité égale à 1,45.

Pour préparer la limonade phosphorique, on emploie 2 grammes de cet acide, que l'on mêle à 900 grammes d'eau et à 100 grammes de sirop de sucre.

2° Le phosphate de chaux est préconisé comme antirachitique.

On emploie le phosphate de chaux hydraté $PhO^5, CaO, 2\,HO$, sel blanc, insipide, insoluble dans l'eau, soluble en totalité et sans effervescence dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il donne une solution incolore.

3° Le phosphate de soude est employé également contre le rachitisme et le diabète. A haute dose, il est purgatif, sa saveur est peu agréable, et il est moins actif que le phosphate de soude; on le donne alors à la dose de 20 à 60 grammes; il a pour formule : $PhO^5, 2\,NaO, HO$.

On emploie encore, en pharmacie, le pyrophosphate de soude, obtenu en chauffant au rouge du phosphate de soude dans un creuset de platine.

4° Les phosphates de fer employés ont été beaucoup préconisés comme toniques et antirachitiques.

Ces préparations sont très nombreuses et leur composition est très variée. Tantôt elles contiennent seulement des phosphates de fer,

tantôt ce sont des sels doubles, comme les pyrophosphates de fer et de soude.

On prépare un composé dans lequel entre du pyrophosphate de fer, de l'acide citrique et de l'ammoniaque. C'est le pyrophosphate de fer citro-ammoniacal, dont la préparation est donnée par le Codex.

On s'en sert à préparer un sirop qui contient, pour 20 grammes 20 centigrammes de pyrophosphate, correspondant à 0gr04 de fer.

Cette action spéciale des phosphates dans les affections du système osseux, s'explique parfaitement d'après ce que nous avons dit sur la composition des os et la présence de l'acide phosphorique dans les autres organes de l'économie.

HYPOPHOSPHITES

M. Churchill a préconisé l'administration des hypophosphites dans le traitement de la phthisie.

Les hypophosphites employés en médecine sont ceux de chaux, de soude, d'ammoniaque et de quinine.

Les expériences faites par les expérimentateurs qui ont suivi M. Churchill, pour reconnaître l'exactitude des faits annoncés, ont démontré que les suppositions théoriques de l'auteur n'étaient pas fondées. Cependant, comme ces médicaments sont encore en usage, nous nous en occuperons.

D'après l'auteur, les hypophosphites ont une double action : d'une part, ils augmentent immédiatement le principe, quel qu'il soit, qui constitue la puissance nerveuse; de l'autre, ils sont des hématogènes meilleurs, plus rapides et plus puissants que ceux connus jusqu'ici.

Lorsque les hypophosphites sont employés trop longtemps ou à doses trop élevées, ils peuvent amener des désordres dans l'organisme.

Les effets s'observent, en général, du côté du système nerveux. Les forces diminuent et on peut arriver jusqu'à la prostration complète.

Du côté des voies digestives, il y a également des désordres : l'appétit peut diminuer et se perdre complétement.

Il peut se produire des hémorrhagies par les muqueuses respiratoires ou digestives.

Considérant les dangers que présente l'emploi du phosphore ordinaire en médecine, on a cherché à le remplacer par le phosphore amorphe, dont l'identité avec lui a été démontrée dans le chapitre premier.

Le phosphore amorphe donnant lieu lentement aux mêmes réactiens et à la formation des mêmes produits que le phosphore ordinaire, il serait facile de déterminer le degré d'activité de ce corps et d'arriver à pouvoir obtenir par son emploi en médecine les résultats que l'on peut toujours demander au phosphore sous sa forme ordinaire.

Pour terminer ce chapitre, je citerai encore comme préparation phosphorée l'emploi, chez les malades débilités, du lacto-phosphate de chaux en solution, préconisé par M. Dussart, pharmacien à Paris.

Bon pour imprimer :
Le Directeur,
A. CHATIN.

Vu :
AL. RICHE.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Paris. — Imp. Nouv. (assoc. ouvr.) 14, rue des Jeûneurs. — G. Masquin et Cᵉ.